

ли составы $\text{La}_{1,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$, что на порядок больше значений для других составов и недопированного $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$.

Методом обратного дихроматометрического титрования установлено, что все исследуемые составы являются кислороддефицитными фазами, общий состав которых может быть выражен формулой $(\text{La},\text{Sr})_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-\delta}$. Максимальное значение относительной кислородной нестехиометрии на воздухе, определенное методом ТГА для состава $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$, не превышает 0.02 при 1100°C в сравнении с комнатной температурой.

Таким образом, с точки зрения общей электропроводности, наиболее перспективными материалами для катодов ТОТЭ из исследуемой системы, являются два состава $\text{La}_{1,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» и гранта РФФИ (проект № 13-03-00958).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\tau)$

Гребнева А.А., Булатов Н.К., Жукова Л.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Интерес к гидрохимически синтезированным твердым растворам хлорид-бромид серебра $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\tau)$ обусловлен тем, что они служат эффективным сырьем при выращивании монокристаллов для ИК-волоконной оптики. Перспективным новым методом гидрохимического синтеза $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\tau)$ является метод кислотного воздействия на индивидуальные галогениды (КВИГ), в основе которого лежит явление изотермического преобразования индивидуальных $\text{AgCl}(\tau^0)$ и/или $\text{AgBr}(\tau^0)$ в твердый раствор под влиянием жидкой смеси хлористо- и бромистоводородной кислот $\{\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{HBr}\}(\text{ж})$.

Построена термодинамическая модель гидрохимического синтеза твердых растворов $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\tau)$ по методу КВИГ. Её математическая форма имеет следующий вид:

$$c_{\text{Br}^-,0}^{(\text{ж})} = \left(c_{\text{Cl}^-,0}^{(\text{ж})} - c_0^{(\text{зар})} \left(N_{\text{AgBr},0}^{(\tau^0)} - N_{\text{AgBr},\text{рав}}^{(\tau)} \right) \right) \times$$

$$\begin{aligned} & \times \left[A \left(c_{\text{Cl}^-,0}^{(\text{ж})} - c_0^{(\text{зар})} \left(N_{\text{AgBr},0}^{(\tau^0)} - N_{\text{AgBr,рав}}^{(\tau)} \right) \right) + B \right] \exp \left(\beta_0 + \beta_1 T + \frac{\beta_2}{T} \right) \times \\ & \times \exp \left[\frac{\varepsilon^{(\tau)}}{RT} \left(1 - 2N_{\text{AgBr,рав}}^{(\tau)} \right) \right] \frac{N_{\text{AgBr,рав}}^{(\tau)}}{1 - N_{\text{AgBr,рав}}^{(\tau)}} - c_0^{(\text{зар})} \left(N_{\text{AgBr},0}^{(\tau^0)} - N_{\text{AgBr,рав}}^{(\tau)} \right) - \\ & - N_{\text{AgBr,рав}}^{(\tau)} \exp \left[b_0 + b_1 T + b_2 T^2 \right] \left(c_{\text{Cl}^-,0}^{(\text{ж})} \right)^{\left(\alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 \right)} \times \\ & \times \left(1 - N_{\text{AgBr,рав}}^{(\tau)} \right) \exp \left[\varepsilon^{(\tau)} \left(N_{\text{AgBr,рав}}^{(\tau)} \right)^2 / RT \right], \end{aligned}$$

где $c_{\text{Cl}^-,0}^{(\text{ж})}$, $c_{\text{Br}^-,0}^{(\text{ж})}$ – начальные плотности чисел молей ионов Cl^- , Br^- в

жидкой фазе; $N_{\text{AgBr},0}^{(\tau^0)}$ – начальная мольная доля компонента AgBr в исходной механической смеси индивидуальных $\text{AgCl}(\tau^0)$ и $\text{AgBr}(\tau^0)$; $N_{\text{AgBr,рав}}^{(\tau)}$ – равновесная мольная доля компонента AgBr в твердом растворе $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\tau)$; $c_0^{(\text{зар})}$ – начальная мольная плотность загрузки реактора; T – температура; остальные величины – коэффициенты с известными числовыми значениями. Данная модель обеспечивает теоретическое определение условий синтеза твердых растворов $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\tau)$ с требуемыми составами.

В основе построения модели лежат уравнения термодинамических законов равновесия базисных реакций жидкофазного химического превращения и межфазного массообмена, которые связывают равновесные концентрации фазовых компонентов с температурой, и уравнения баланса, связывающие равновесные концентрации тех же компонентов с их начальными концентрациями. При этом аналитические выражения для коэффициентов активностей компонентов жидкой фазы и твердого раствора были установлены с помощью правила Здановского и модели регулярных растворов соответственно. Достоверность предложенной термодинамической модели синтеза подтверждена экспериментально. Относительное расхождение между расчетными и экспериментальными значениями мольной доли AgBr в твердых растворах не превышает по модулю 3 %.